

### 3章 機能と応用

#### 2節 CNTの基礎物性並びに機能向上と応用拡大のための基礎技術

##### 1.5 単層CNTの基板上垂直合成法の開発とその効用

### 1. はじめに

従来は、単層CNTを合成するためのナノスケールの金属触媒を担持するためには、シリカ、アルミナやゼオライトなどの酸化物粉末やこれらの膜を用いるのが決め手であると考えられていたが、石英やシリコン基板などの平滑な基板に簡単なディップコート法で触媒金属を担持することでも、ACCVVD法[1]のCVD温度では凝集や基板材料との反応が起こらないことがわかり、シリコン基板や石英基板上への高純度単層CNTの合成が可能となった[2]。さらに適切なCVD条件下において単層CNTが基板から垂直に配向成長[3]することも明らかとなった。それまで、基板上での垂直配向は直径が1桁大きい多層CNTでのみ可能と考えられていたが、単層CNTの密度が一定以上となると自然に垂直配向となる。最近では、多数のグループが水添加によるCVDやプラズマCVDなどの手法で垂直配向単層CNTを実現している。本節ではアルコールCVD法による垂直配向単層CNT膜の成長法、触媒形成過程、剥離と転写、膜上面からの直接TEM観察、垂直配向膜の示す光学異方性及び全ファイバーモードロックレーザーへの応用について述べる。

### 2. 垂直配向単層CNT膜の合成

#### 2-1 触媒担持及びCVD法

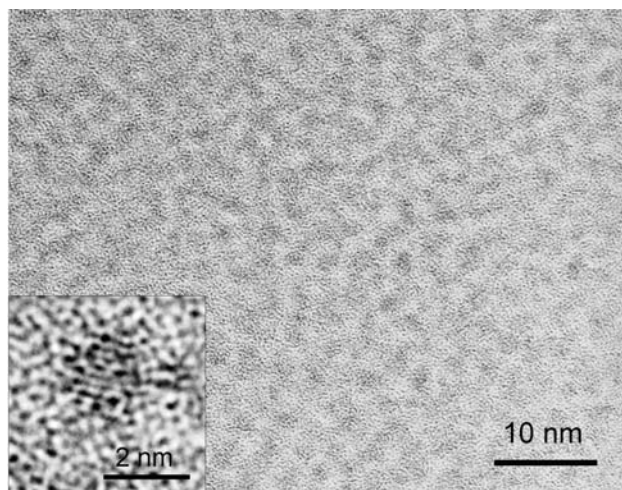


図1. 石英基板上に担持されたCo-Mo触媒のTEM像

エタノール溶液に酢酸Co、酢酸Moを、各金属の重量比が0.01 wt%となるように溶解し、シリコン或いは石英基板をこれから4 cm/minの一定速度で引き上げた後、これを400 °C 空气中で焼成し酢酸塩を分解する。最近では、酢酸Moのディップコート+焼成、酢酸Coのディップコート+焼成の順に行うことによって再現性を向上させている。単層CNTの合成にはアルコールCCVD法[1]を用いる。CVD装置(1. 2. 4節)に基板をセットし、Ar/H<sub>2</sub> (3% H<sub>2</sub>)の混合気を流しな

がら 800 °C まで加熱して行く。この過程で酸化状態にあった触媒微粒子は還元され、活性を取り戻す。加熱後、CVD 直前に石英基板を取り出し、基板背面から機械研磨、アルゴンイオンミリングで削って透過型電子顕微鏡(TEM)で基板表面を観察したのが図 1 である[4]。左下の拡大図の格子間隔から、黒く見える点が Co 粒子に対応し、Mo は非結晶状態にあるため像として見えない。この像から判るように、還元雰囲気下で 800 °C まで加熱しても、本方法では直径 1 ~ 2 nm の Co 触媒粒子が熱凝集することなく極めて高密度 ( $\sim 1.0 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ ) に担持される。Co と Mo は 1 対 1 で化合し安定な酸化化合物  $\text{CoMoO}_x$  ( $x \approx 4$ ) を形成することが知られ、本方法では Co と Mo のモル比が約 1.6:1 であることから、余剰 Co が  $\text{SiO}_2$  表面の  $\text{CoMoO}_x$  層によって安定化され、熱凝集に耐える高密度微細分散が実現することが TEM 及び X 線光電子分光より予想される[4]。

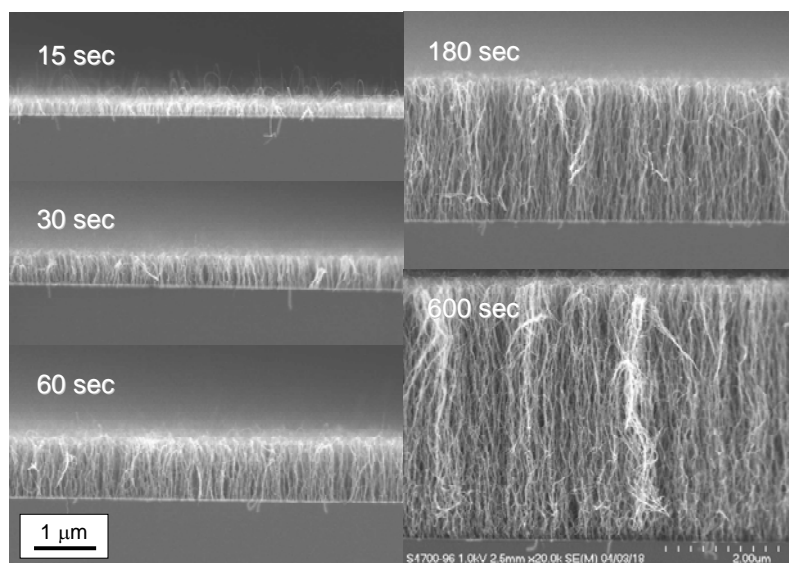


図 2. 石英基板上に合成された垂直配向単層 CNT の SEM 像

## 2-2 垂直配向単層 CNT 膜の形態

図 2 に石英基板表面に 15 秒から 10 分間の CVD により直接合成された垂直配向単層 CNT 膜の電界放出走査型電子顕微鏡(FE-SEM)像を示す。膜断面に見える線は単層 CNT の束 (バンドル) に対応し、各バンドルの太さは平均で 15 nm 程度に観察される。膜厚は CVD 時間の増加とともに増加し、基板全面 (25 × 12 mm) に渡りほぼ均一であることが反射干渉スペクトル測定よりわかる。この結果は、CVD 時間を制御することで長さのほぼ揃った単層 CNT の一括合成が可能となったことを意味する。現在のところ 10 分以上触媒活性を保つことが容易でなく、30 μm 以上の膜厚は到達できていないが、CVD 反応中の環境制御などにより触媒活性を保つことによって、さらに厚い膜厚合成も可能と考えられる。

図 3 に as-grown 状態の膜を TEM グリッドにこすりつけて観察した TEM 像を示す。この像から、本試料は未精製に関わらず表面にアモルファスカーボンの付着が見られない極めて高純度な単層 CNT であることが判る。複数回の TEM 観察より、本試料は直径 0.8~3 nm、平均直径約 2.0 nm の

比較的太い単層 CNT から成っており、多層 CNT などの不純物が含まれていないことを確認している。ここでは膜配向を保った断片の、膜上面に対応すると考えられる部分を観察しており、触媒の入っていない閉じた単層 CNT 端が見られることから、本成長は根元成長と考えられる。

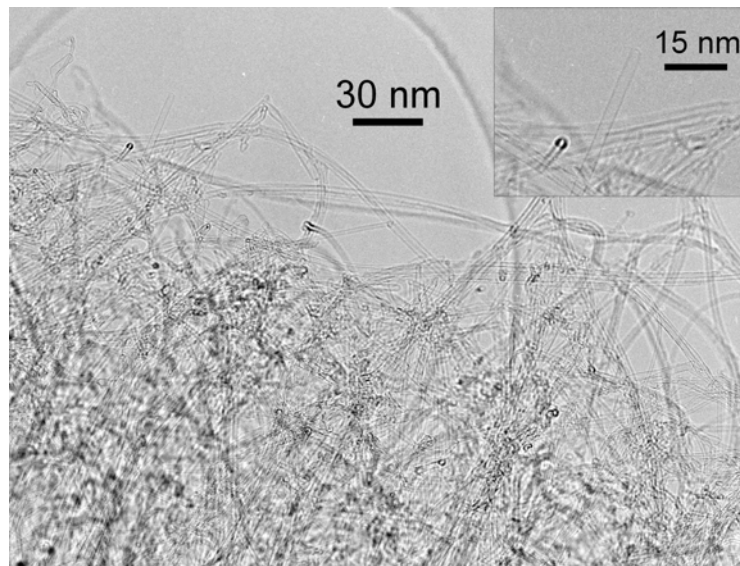


図 3. 成長直後の垂直配向単層 CNT の TEM 像

### 3. レーザー吸収による垂直配向膜の成長過程の観察と成長モデル

石英基板に垂直配向単層 CNT を合成する場合には、レーザー光の吸収による CVD 中の膜厚変化測定が容易に可能である[5]。電気炉の中心部には上下方向に小さな孔が明いており、下方からレーザー光(488 nm)を照射し、石英基板と単層 CNT を通過したレーザー光の強度を上方で検出することで、吸光度から垂直配向単層 CNT の膜厚変化を測定する。吸光度と膜厚との線形関係を用いて求めた、10 分間の CVD 中の膜厚の変化の例を図 4 に示す。エタノールの流量 500 sccm, 電気炉温度 800 °C, エタノールの圧力を 1.8 kPa とした場合である。シンボルが測定された実験点で、曲線は、1. 2. 4 節で述べたとおり、下記の関数でよくフィットできる。

$$L = \gamma_0 \tau \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (1)$$

ここで、 $L$  が膜厚、 $\gamma_0$  と  $\tau$  は、それぞれ初期成長速度  $\gamma_0 = \left( \frac{dL}{dt} \right)_0$ 、時定数である。式(1)は、成長速

度  $\gamma = \frac{dL}{dt}$  の減少が成長速度自身に比例すると考えた次式：

$$\frac{d\gamma}{dt} = -\frac{\gamma}{\tau} \quad (2)$$

より導かれる。この式は、成長速度が、CVD 経過時間とともに指数関数的に減少することを意味する。あるいは、成長速度が膜の厚さの増加とともに線形に減少する形にも変形できる。

$$\gamma = \frac{dL}{dt} = \gamma_0 e^{-\frac{L}{\tau}} = \gamma_0 - \frac{L}{\tau} \quad (3)$$

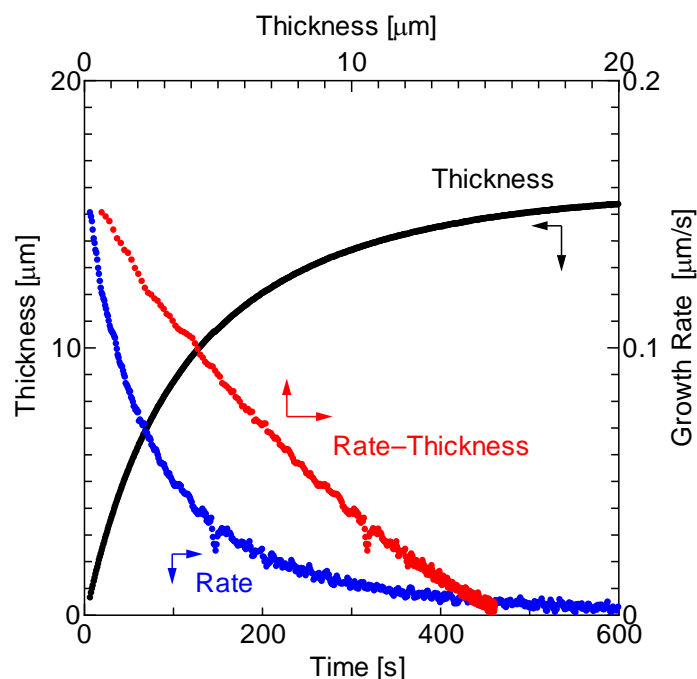


図4. レーザー吸収による垂直配向単層CNTの成長曲線と成長速度

実際、図4に示すように、その場測定で得られた成長曲線を微分して求めた成長速度は、経過時間に対して指数関数的、膜の厚さに対してはほぼ線形に減少していることが分かる。

膜厚  $L$  は、それまでに触媒金属で進んだ反応の積分と考えられ、これと比例して触媒失活（炭素によるコーティングあるいは酸化）が進んでいると考えられると、成長速度の線形減少が説明できる。反応の圧力依存性を1. 2. 4節に述べた。初期成長速度  $\gamma_0$  がほぼ圧力に比例することから初期の反応は単純な一次反応であることが予想されるが、触媒失活割合の決定機構は不明である。

#### 4. 垂直配向単層CNT膜の転写と上面からのTEM観察

##### 4-1. 温水によるCNT膜の剥離と転写

図5 Aに示すように、基板上に合成された垂直配向単層CNT膜は、温水に入れることで簡単に剥離し、容易に任意の固体表面に再付着可能であることが分かった[6]。また、SEM、ラマン、吸収による測定によって、再付着後も、CNT膜の垂直配向構造が保存されていることも分かった。

60°Cまで温めた温水に垂直配向単層CNT膜が両面に合成されている試料基板（図5 A(a)参照）を垂直に温水中に沈めてゆく（図5 A左の模式図）。図5に示された試料の膜厚は、片面あたり10 μmである。基板をゆっくりと沈めて行くにつれ、両側の膜が剥がれ、水面上を横方向に広がってゆく。結果的に、垂直配向膜が水面上に漂っている状態になる（図5 A(b)参照）。キーポ

イントは、60℃以上の温水を用いることである。膜は、室温の水では殆どと言っていい程剥離しない(20試料以上で試し、1回のみ剥離)。一方、60℃まで加熱した温水では、スムーズに膜は剥離する(20回以上試し、全て成功)。試料基板を水に浸漬してゆくときの、挙動の水温への依存性は以下の通りである：水が室温(23℃)の時には、垂直配向CNTの示す超撥水性(図5B参照)を示して水を撥水するのみで、剥離は起こらない。40℃では膜周囲部の一部が局所的に剥離を示し、50℃では、スムーズでないながらも全面的な剥離が可能となってくる。60℃では、膜は全体的かつスムーズな剥離を示す。この方法は、剥離した垂直配向膜を任意固体面に再付着できることから、重要な技術である。この再付着は、垂直配向膜を付着させたい板を、VA膜が漂っているビーカー垂直に沈め、そして漂っている膜を釣り上げるように基板を引き上げるだけである。図5A(c)、(d)は、それぞれシリコン基板に再付着された膜、透明でフレキシブルなプラスチック樹脂膜に再付着された膜である。図5A(d)中の膜の付着強度は強く、曲率半径10mmでの曲げ試験100回後も、付着した膜には全く剥離或いは損傷は見られなかった。膜剥離の主な原因を次のように考えられる。温かい液体の槽に下部を垂直に浸した冷たい基板表面を、下にある温かい液体が、温度差により誘起される気液界面にそった表面張力勾配によって駆動され、重力に逆らって上ってゆく現象は長く研究されており、熱毛管力とも呼ばれる。水は石英面上で濡れる(接触角 $\theta$ が $0 < \theta < 90^\circ$ )ことと、試料基板と温水には大きな温度差がある( $\Delta T = 40^\circ\text{C}$ )ことから、温水が石英基板表面を熱毛管現象により上ってゆくと考えられる。しかし同時に、垂直配向したCNTの超撥水性( $\theta \approx 160^\circ$ ) (図5B)から、石英基板表面を上って行く水の液膜は、膜を基板から浮き上がらせるような強い反発力を作用すると考えられる。

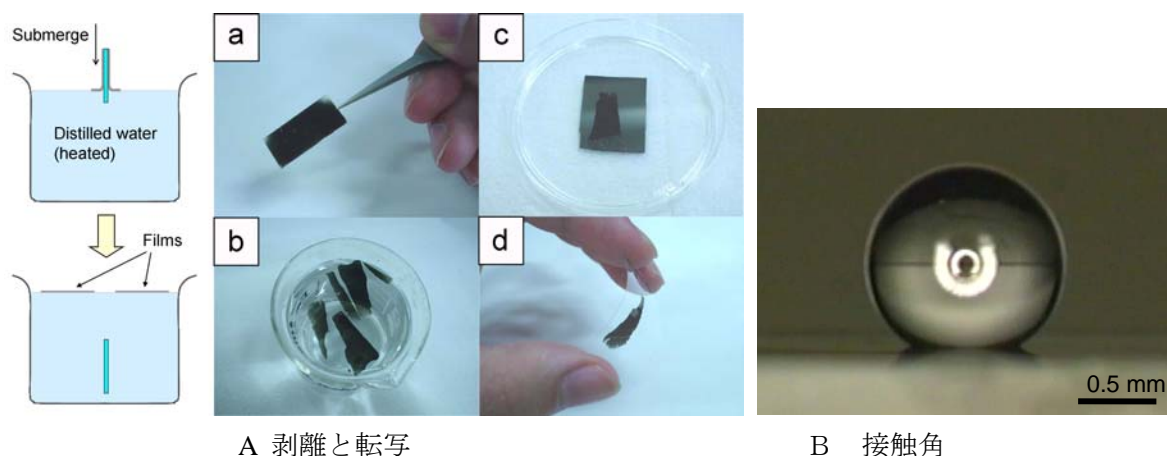


図5. 垂直配向単層CNT膜の剥離と転写

#### 4-2. 転写した垂直配向膜の直接TEM観察

上述の転写をTEMグリッドに行うと、図6(a)の模式図のように、垂直配向構造を保存したままのTEM試料が作成できる。このような転写膜の構造は、図6(b)のSEM像から明らかのように垂直配向のままTEMグリッドにのっている。この試料のTEM測定を加速電圧を変えて比較したのが、図7である。加速電圧の増大とともに、“被写界深度”が厚くなり、膜の断面図と考

えられるTEM像が明瞭に観察できる。結果として、現れるバンドルサイズは、平均で、CNTが5本程度であり、電子的性質は孤立単層CNTに近い[7]。このことは、横方向からのSEMでの測定の場合には、破断面でCNTのバンドリングが起こったものを観察していると考えられる。また、120 kVでのTEM測定では、厚さ方向に比較的狭い範囲のみがフォーカスされており、3次元的な単層CNT)の測定も可能になる。

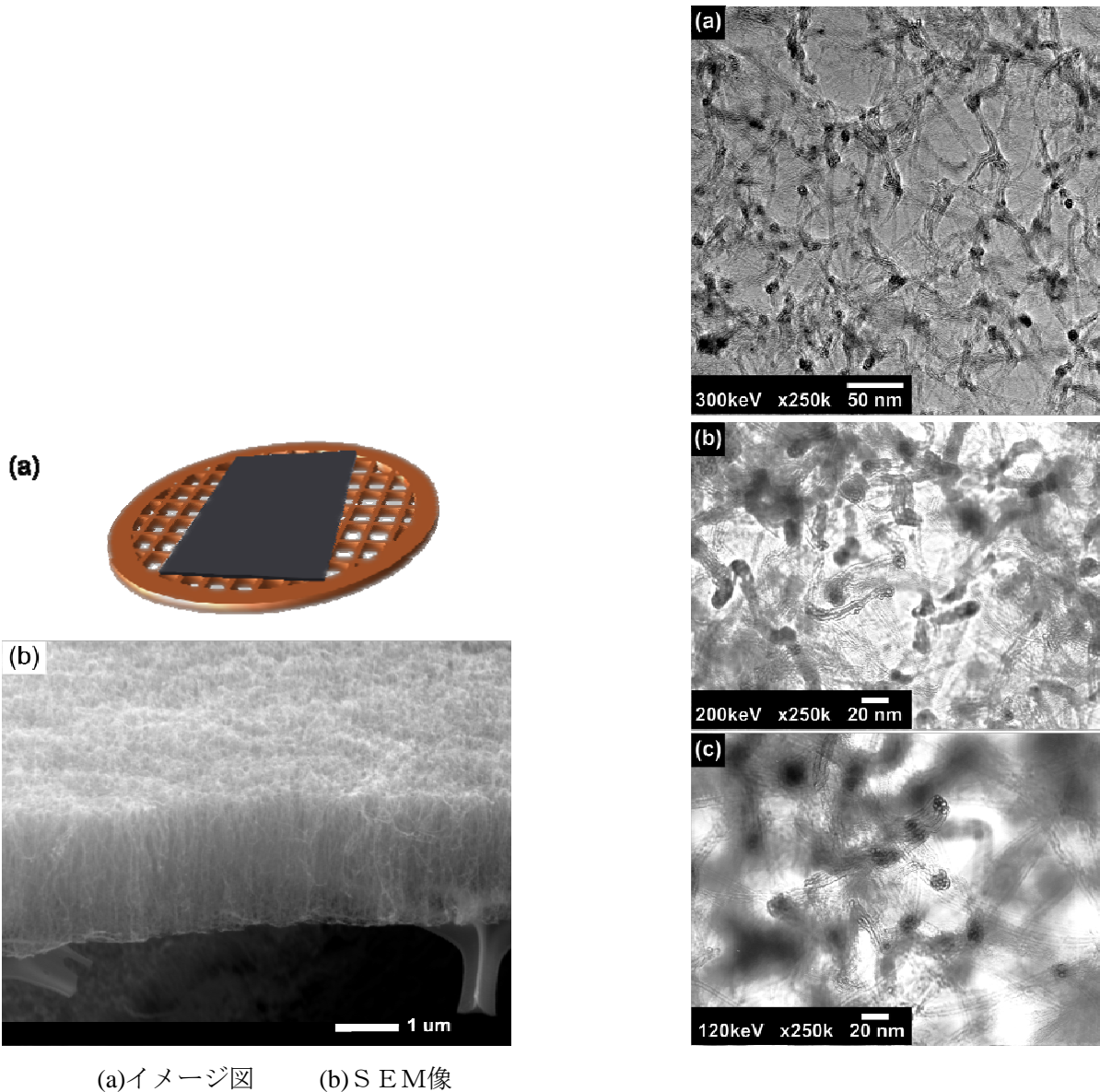


図6. TEMグリッドに転写した垂直配向膜. 図7. 垂直配向膜上部からの直接TEM観察

## 5. 垂直配向単層CNT膜の光学異方性

本試料は単層CNTが(多少の乱れをもって)一方向に揃っていること、また透明な光学石英基板上に合成されていることから、単層CNTのもつ異方的な光学特性を探索するのに非常に適している。また、その特性を解明することは、基礎的にも光学応用的にも非常に興味深いものである。

図8は、励起光 488 nm で、膜に対する入射方向・偏光を変えて測定した垂直配向単層 CNT 膜からの共鳴ラマン散乱スペクトルである[8]。低シフト側の radial breathing mode (RBM) のラマンシフトは単層 CNT の直径とおおよそ反比例するとともに、金属・半導体の区別を始めとした単層 CNT のカイラリティ推定に用いられる極めて重要なスペクトルである。従来は測定対象試料固有の性質を反映すると考えられてきたが、図8から明らかのように同一試料からのラマン散乱であるにもかかわらず偏光により大きく異なったスペクトル形状を示す。このことは、単層 CNT 軸に平行な偏光な光と直交する偏光の光では、光吸収の選択則が異なるという性質に起因するものと考えられ、各 RBM ピークの偏光に対する性質を把握することは、ラマン散乱を単層 CNT のキャラクタリゼーションに用いる上で極めて重要である。なお、図8の高エネルギー部のラマン散乱は、1590 cm<sup>-1</sup> 付近の G バンドと 1350cm<sup>-1</sup> 付近の D バンドが観察されるが、本試料の場合には欠陥やアモルファスカarbonに起因するとされる D バンドがほとんど観察されない。

図9に、基板片面当たり厚さ約 2.1 μm の垂直配向膜が生成された試料について  $\theta = 0^\circ$  から 45° まで 7.5° 間隔で測定した光吸収スペクトルを、光路長変化 ( $\cos^{-1}\theta$ ) で規格化した結果を示す[9, 10]。s 偏光の場合には  $\theta$  によらず同一となり、一方 p 偏光の場合には  $\theta$  に顕著に依存しているが、このような光吸収挙動は、垂直配向単層 CNT 膜に対し構築された複合双極子吸収モデルにより説明することができる。

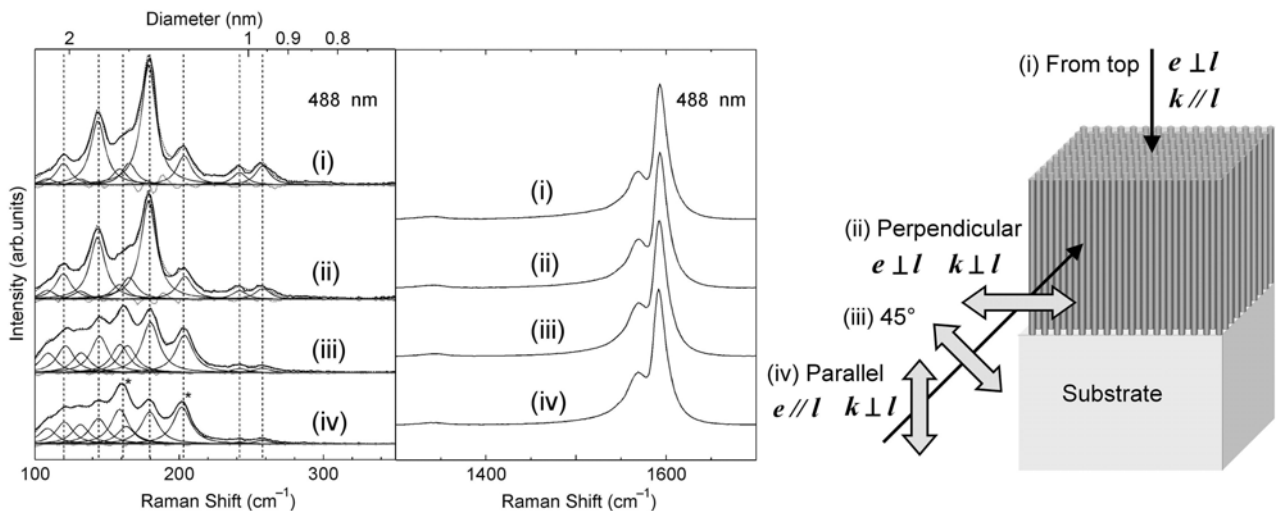


図8. 垂直配向単層 CNT の偏光ラマン散乱

図9に示す結果から、従来知られていた 3 eV 以下のサブバンド間吸収のみならず、4.5 及び 5.2 eV 付近の紫外吸収が非常に顕著な偏光依存性を示すことが見出された。従来の非配向単層 CNT 膜を用いた光吸収或いは電子エネルギー損失分光 (EELS) の報告においても、これらのピーク成分は観察されていたが、偏光依存性の存在は知られておらず、またそれらの由来解釈は報告間で著しい不一致を示していた。

また、これら紫外吸収のピーク成分位置が単層 CNT の直径或いはその製法に殆ど依らないことから、これらの吸収はグラファイトの光特性に由来すると考えられる。そこで、様々な sp<sup>2</sup> カーボン物質 (グラファイト、C<sub>60</sub> 等) の光吸収特性との関連から、4.5 及び 5.2 eV の吸収ピークがそれ

ぞれ、 $c$  軸に直交方向のグラファイト誘電関数虚部の極大  $\text{Im}\{\varepsilon_{\perp}\}$  (単層 CNT 軸に平行方向) 及び  $c$  軸に平行方向のエネルギー損失関数の極大  $\text{Im}\{-\varepsilon_{\parallel}^{-1}\}$  (単層 CNT 軸に直交方向) に対応すると考えると、図 8 の結果及び他の  $sp^2$  カーボン物質との相関が矛盾なく説明できることを示した。

グラファイトは 4.5 eV に著しい  $\pi \rightarrow \pi^*$  バンド間吸収を有することが良く知られており、また最近の計算からこれがブリルアンゾーン M 点での励起に対応する事が確認されている。従って、従来単層 CNT の  $\pi$  プラズモンであるとされてきた 4.5 eV での吸収は単層 CNT 軸に平行方向の  $\pi \rightarrow \pi^*$  バンド間遷移と考えるのが妥当であり、5.2 eV 付近のピークが単層 CNT 軸に直交方向の  $\pi$  プラズモンと考えるのが妥当である。

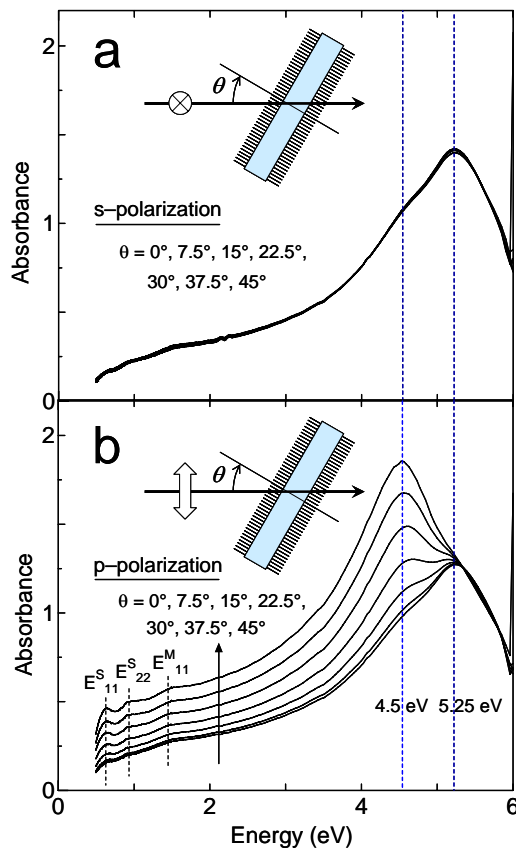


図 9. 垂直配向単層 CNT の偏光・角度依存吸収。入射角  $\theta$  は、 $0^\circ$  (b の最も下) から  $45^\circ$  (b の最上) まで、 $7.5^\circ$  おきに変化。

## 6 垂直配向単層 CNT 膜の応用

光吸収には偏光依存性が存在することから、従来のランダム単層 CNT 膜に光学異方特性を加えた偏光依存デバイスなどの応用が期待される。実際、石英基板上に直接合成されたランダム単層 CNT 膜を可飽和吸収素子として用いて、光通信帯の  $1.55 \mu\text{m}$  において周波数 50 MHz、パルス半値幅 0.9 ps で連続パルスレーザー発振が実現した [11]。さらに最近、本報で紹介した石英基板上垂直配向膜を用い、可飽和吸収ゲイン等の諸性質に偏光異方性を持たせ、同様なパルス光発振が可能であることがわかった。さらに、図 10 に示すように D 型の光ファイバーに垂直配向単層 CNT



を転写することで、全ファイバーモードロックレーザーも実現している[12]. このような応用開発はまだ端緒にあり、今後も単層 CNT を用いた革新的なデバイスの提案が期待される.

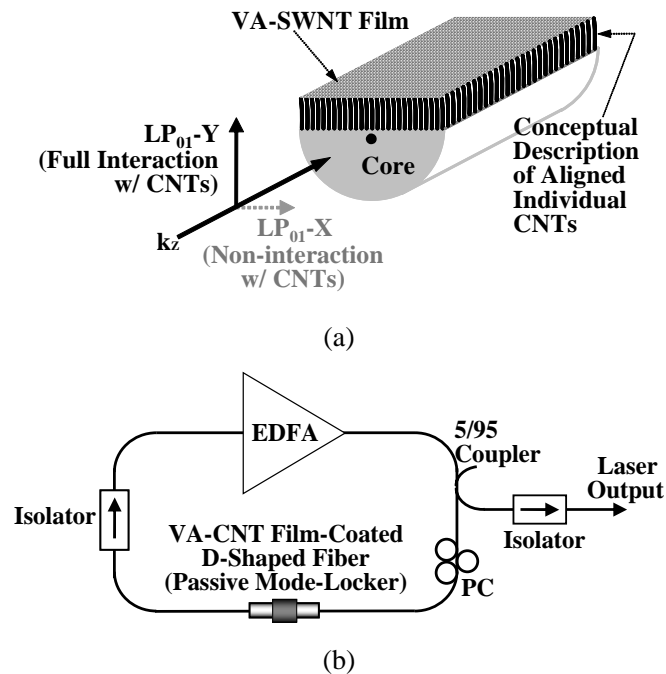


図 10. 垂直配向単層 CNT 膜を用いた全ファイバーモードロックレーザー

## 参考文献

- 1) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002).
- 2) Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **377**, 49 (2003).
- 3) Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.* 385, 298 (2004).
- 4) M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama, T. Okubo, *J. Catalysis*, 225, 230 (2004).
- 5) S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura, *Chem. Phys. Lett.*, 403, 320 (2005).
- 6) Y. Murakami, S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.* 422, 575 (2006).
- 7) E. Einarsson, H. Shiozawa, C. Kramberger, M. H. Ruemmeli, A. Gruneis, T. Pichler, S. Maruyama, *J. Phys. Chem. B*, (2007), submitted.
- 8) Y. Murakami, S. Chiashi, E. Einarsson and S. Maruyama, *Phys. Rev. B*, 71, 085403 (2005).1
- 9) Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura and S. Maruyama, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 087402 (2005).
- 10) Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura and S. Maruyama, *Carbon*, 43, 2664 (2005).
- 11) S. Yamashita, S. Maruyama, Y. Murakami, Y. Inoue, H. Yaguchi, M. Jablonski, and S. Y. Set, *Optics Letters*, 29, 1581 (2004).
- 12) Y.-W. Song, E. Einarsson, S. Yamashita and S. Maruyama, *Opt. Lett.*, (2007), in press.